

**Verfahren zur Behandlung von wässrigem Schlamm, danach hergestelltes Material und dessen Verwendung**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur beschleunigten Entwässerung  
5 von Schlämmen in Spülfeldern, insbesondere von Schlämmen aus Flüssen und Häfen durch den Einsatz von polymeren Flockungsmitteln und der Verwendung von nach diesem Verfahren gewonnenen Materials.

Mit der Strömung von Flüssen werden ständig anorganische und organische  
10 Sedimente flussabwärts transportiert. Diese Sedimente lagern sich in den Flüssen und Häfen ab. In der GB 1,116,290 wird vorgeschlagen, in tiefere Schichten dieser Sedimente Polymerlösungen einzuspülen und dadurch Flockungsvorgänge einzuleiten, die insgesamt zu einer Lockerung der Ablagerungen und zu deren natürlichen Abtransport durch Wasserströmungen führen. Als Polymere werden  
15 unter anderem Polyacrylsäure und Polyacrylamid genannt. Copolymere enthalten mindestens 50 Mol% Acrylsäure oder Methacrylsäure. Weiterhin werden auch kationische Polymere als geeignet beschrieben.

Heutzutage ist es jedoch üblich, diese Sedimente aus dem Wasser durch  
20 Ausbaggerungen zu entfernen. Die Sedimente enthalten häufig umweltgefährdende Bestandteile in Form von z.B. komplexgebundenen Schwermetallionen oder organischen Schadstoffen, die eine, früher häufig angewandte Verklappung in tieferen Bereichen der Gewässer nicht mehr zulässt und eine umweltverträglicheendlagerung an Land erforderlich macht.

25 Um eine ordnungsgemäße Endlagerung zu ermöglichen, müssen die Sedimente, die je nach Herkunft bis zu 20 Gew.% organische Anteile enthalten können, entsprechend aufbereitet werden. Nach den derzeit in der Praxis durchgeführten Verfahren werden die ausgebagerten Sedimentschlämme in Schuten zu den für  
30 die Schlammbehandlung vorgesehenen Einrichtungen transportiert und mit Geschwindigkeiten von 1000 bis 6000 m<sup>3</sup>/h durch Rohrleitungen in entsprechende Entwässerungsfelder gespült. Die Entwässerung der Schlämme erfolgt im Zuge der Sedimentation durch Versickerung in Drainagen, durch Ablassen des sich bei der Sedimentation bildenden Überstandwassers und durch natürliche Trocknung.  
35 Nach Erreichen einer halbfesten Konsistenz wird die Trocknung des Schlammes

2

durch mehrfache mechanische Umlagerung fortgesetzt (DE 197 26 899 A1, Heinrich Girdes GmbH, 1998).

Der zusätzliche Feuchtigkeitseintrag aufgrund von Witterungseinflüssen führt zu

5 einer erneuten Durchfeuchtung der Schlämme und damit zu einer Verzögerung des Trocknungsvorganges. Je nach Standort kann bis zu über 8 Monate im Jahr der Regeneintrag die Verdunstungstrocknung aufheben. Der gesamte Vorgang der Schlammaufbereitung benötigt bis zu einem Jahr und kann sich durch höhere Anteile feinteiliger Schlammfraktionen von 0,06 mm und kleiner deutlich auf bis zu

10 18 Monate verlängern, deren Ablagerungen für Wasser nahezu undurchlässige Sedimentschichten bilden und eine Versickerung über Drainageeinrichtungen blockieren. (siehe auch Prof. Fritz Gehbauer, Institut für Maschinenwesen im Baubetrieb, Universität Fridericiana, imb Veröffentlichung, Reihe V/Heft 20, Nassbaggertechnik, Kap. 3.2. Definitionen, Seite 29) Aufgrund der niedrigeren

15 Dichte feinteiliger Schlämme weisen die Entwässerungsbecken bei gleicher Füllung weniger Trockensubstanz auf, d.h. der Schlammdurchsatz ist gegenüber grobteiligen Schlämmen reduziert. Zur Erzielung einer ausreichenden Flügel-Scherfestigkeit, die für die Weiterverarbeitung getrockneter Schlämme erforderlich ist, muss der feinteilige Schlamm auf einen Wassergehalt von 60 Gew.%

20 getrocknet werden, während grobteiliger Schlamm bereits bei 65 bis 70 Gew.% die Festigkeitsanforderungen erfüllt.

In der US 3,312,070 (Dailchi Kogyo Seiyaku Kabushiki Kaisha, 1967) wird die Verwendung von koagulierend wirkenden oberflächenaktiven Hilfsmitteln bei der

25 Gewinnung von Schlämmen vorgeschlagen, die ohne diese Hilfsmittel zur Separierung von Fein- und Grobanteilen neigen. Als Folge davon ergeben sich unterschiedliche Materialeigenschaften der wiedergewonnenen Schlämme. Beispielhaft werden in der Patentschrift u.a. Reaktionsprodukte aus Acrylamid und Carboxymethylcellulose, Polyacrylamid, Polyvinylalkohol, Mischungen aus

30 Polyacrylamid mit Anilin-Harnstoff-Formaldehydharzen und sulfomethyliertes Polyacrylamid verwendet. Die Hilfsmittel werden in die Zuführungsleitung der Schlämme zu den Absetzbecken dosiert.

In der EP 346 159 A1 (Aoki Corp., 1989) wird ausgeführt, dass das Verfahren der

35 konventionellen Schlammentwässerung, bei der die negativ geladenen

3

Schlammteilchen mit kationischen Salzen oder kationischen Polymeren behandelt werden, unvorteilhaft bezüglich Flockungseffektivität und Kosten ist. Alternativ wird die aufeinanderfolgende Zugabe von einem anionischen und einem kationischen polymeren Koagulationsmittel und gegebenenfalls eines weiteren anionischen

5 Flockungsmittels zur Schlammabwasserung vorgeschlagen. Aufgrund der praktischen Gegebenheiten, wonach die Flockungsmittel dem schnellen Strom wässrigen Schlammes vor dem Eintritt in das Schlammabsetzbecken zugemischt werden, ist die erfolgreiche aufeinander abgestimmte Dosierung zweier bzw. dreier verschiedener Flockungsmittel und deren Wechselwirkung zur Ausbildung

10 sedimentierender Schlammflocken nicht gewährleistet.

Der EP 0 500 199 B1 (Detlef Hegemann GmbH&Co., 1996) ist ein Verfahren zur Aufbereitung der kontaminierten Gewässersedimente zu einem dauerhaft umweltverträglichen Baumaterial zu entnehmen, bei dem die Sedimente nach

15 Trocknung auf einen Wassergehalt von ca. 120 bis 140% mit Tonmaterialien und Zement/Kalkhydrat zu einem umweltverträglichen Baumaterial geformt werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren zur Entwässerung von Schlämmen aus Flüssen und Häfen und Watt bzw. Meeresboden zur Verfügung

20 zu stellen, das eine schnelle und kostengünstige Entwässerung erlaubt und möglichst einfach in den vorhandenen Anlagen der Feldentwässerung durchzuführen ist. In Anbetracht der hohen Fördergeschwindigkeiten der Schlämme und der dabei auftretenden hohen Scherbeanspruchungen soll das bereitzustellende Verfahren zu einer schnellen Flockung und zu einer stabilen

25 Flocke führen. Insbesondere soll das Verfahren auch bei den Schlämmen vorteilhaft angewendet werden können, die aufgrund ihrer Feinanteile besonders schwierig zu entwässern sind.

Bei der Durchführung des Verfahrens ist in Bezug auf die Weiterverwendung der

30 getrockneten Schlämme auch auf die Vermeidung umweltschädigender Produkte zu achten.

Ferner ist es eine Aufgabe des bereitzustellenden Verfahrens, die Zeit für die natürliche Trocknung des nach Abtrennung des Überstandswassers und des

35 Drainage-Wassers teilentwässerten Schlammes zu minimieren. Eine weitere

Aufgabe der Erfindung besteht darin, die in den wässrigen Schlämmen vorhandenen Schadstoffe so fest an die entwässerten Schlämme zu binden, dass eine nachträgliche Zugabe von Schadstoffe bindenden Substanzen reduziert oder vermieden werden kann und die getrockneten Schlämme direkt weiterverarbeitet 5 oder deponiert werden können.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Entwässerung von Schlamm, bei welchem der Schlamm

- durch Zugabe von Wasser auf eine pumpfähige Konzentration eingestellt wird
- 10 - durch eine Rohrleitung in ein Entwässerungsfeld gespült wird
- während der Förderung mit einer wässrigen Lösung eines polymeren Flockungsmittels versetzt wird
- im Entwässerungsfeld sedimentiert und von Überstands- und oder Drainage-Wasser teilweise befreit und anschließend einer natürlichen
- 15 Verdunstungstrocknung unterzogen wird
- und das dadurch gekennzeichnet ist, dass die Flockung mit einem wasserlöslichen, anionischen polymeren Flockungsmittel durchgeführt wird.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden anionischen Polymerisate weisen ein 20 Molekulargewichtsmittel Mw von größer  $1,0 \times 10^7$ , vorzugsweise größer  $1,2 \times 10^7$  und besonders bevorzugt größer  $1,5 \times 10^7$  auf.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden anionischen Polymerisate sind aus wasserlöslichen, nichtionischen und anionischen Monomerbestandteilen gebildet.

25 Beispiele für einzusetzende nichtionische Monomere sind Acryl- und Methacrylamid, die Hydroxyalkylester der Acryl- und Methacrylsäure, vorzugsweise 2-Hydroxyethyl- und 2-Hydroxypropylester, Acrylnitril, Vinylpyrrolidon und N-Vinylacetamid und deren Mischungen. Bevorzugt wird Acrylamid verwendet.

30

Beispiele für einzusetzende anionische Monomere sind ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidoalkansulfonsäuren, Vinylphosphonsäure und/oder deren Salze mit Alkalien, Ammoniak, (Alkyl)Aminen- oder Alkanolaminen

und Gemische dieser Monomeren. Bevorzugt wird Acrylsäure und deren Alkalsalz verwendet.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Polymere können zur Modifizierung der

5 Polymereigenschaften bis zu 10 Gew.% weitere, nicht oder gering wasserlösliche Monomere enthalten, sofern diese die Wasserlöslichkeit des Polymerisates nicht beeinträchtigen. Beispiele für solche Monomere sind Vinylacetat und Alkylacrylate, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat.

10 Der Anteil anionischer Monomerbestandteile in den erfindungsgemäß zu verwendenden anionischen Polymerisaten beträgt 1 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.% und besonders bevorzugt 10 bis 20 Gew.%.

Bezüglich der etwas größeren Schlämme hat es sich herausgestellt, dass in

15 manchen Fällen ein anionisches Polyacrylamid mit einem anionischen Anteil von 30 bis 40 Gew. eine besonders gute Flockungswirkung zeigt.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung wird ein Gemisch aus zwei verschiedenen anionischen Flockungsmitteln eingesetzt, wobei die

20 Unterschiede sowohl in der chemischen Struktur der anionischen Monomerkomponenten als auch in den Gewichtsanteilen der anionischen Monomerkomponenten liegen können. Bevorzugt ist die Verwendung eines Gemisches aus Polymeren mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen an anionischen Monomerbestandteilen.

25 Alternativ zu den aus nichtionischen und anionischen Monomeren synthetisierten Polymerisaten können auch solche Polymere verwendet werden, die ursprünglich aus nichtionischen Monomerbestandteilen gebildet wurden und in denen anionische Gruppen durch teilweise Hydrolyse, von etwa ester- und/oder

30 amidartigen nichtionischen Bestandteilen erzeugt wurden. Beispielsweise sei hierzu ein durch Hydrolyse von Polyacrylamidhomopolymer erzeugtes anionisches Polyacrylamid genannt.

Die anionischen Polyacrylamide können nach verschiedenen

35 Polymerisationsverfahren hergestellt sein, beispielsweise nach dem

6

Gelpolymerisationsverfahren, bei dem die wässrige Monomerenlösung nach Initiierung adiabatisch zu einem Gel polymerisiert, dieses anschließend zerkleinert, getrocknet und zu Polymerpulver gemahlen wird. Zur Verbesserung des Löseverhaltens werden die Polymerpulver oftmals an der Oberfläche beschichtet, 5 etwa mit feinteiligen Aerosolen oder aber auch mit Wasserglas. Ferner können die Polymere auch in Form einer Wasser-in-Öl-Dispersion vorliegen, die vor der Anwendung in ein Öl-in-Wasser-Dispersion invertiert wird. Bevorzugt wird eine wässrige Lösung von Pulverpolymeren eingesetzt.

10 Die wässrige Polymerlösung wird durch Auflösen bzw. Verdünnen von pulverigen Polymerisaten oder emulsionsförmigen Polymerisaten hergestellt und als verdünnte Lösung eingebracht. Die Konzentration der Polymerlösung liegt üblicherweise unter 2 Gew.%, vorzugsweise unter 1% und besonders bevorzugt unter 0,5 Gew.%.

15 Der beispielsweise aus Flüssen und Häfen, dem Meeresboden oder dem Watt ausgebaggerte Schlamm wird mit Wasser auf eine pumpfähige Konzentration gebracht, vorzugsweise auf eine Dichte von 1,04 t/m<sup>3</sup> bis 1,15 t/m<sup>3</sup> und durch Rohrleitungen zu den Schlammentwässerungsfeldern gefördert. In den 20 Rohrleitungen befindet sich eine Messeinrichtung, die die aktuelle Schlammkonzentration ermittelt. Mit dem Messsignal wird die erforderliche Flockungsmittelmenge berechnet und die Dosierung des Flockungsmittels ausgelöst.

25 Die anionischen Polymerisate werden den wässrigen Schlämmen als wässrige Lösung zugesetzt, wobei der Zusatz in die Zuleitung des wässrigen Schlammes zum Entwässerungsbecken erfolgt. Die Durchmischung der Polymerlösung mit dem Schlamm erfolgt durch die Turbulenzen in der strömenden Aufschämmung und kann gegebenenfalls durch Mischelemente, vorzugsweise statische 30 Mischelemente, gefördert werden. Der Zugabepunkt der Polymerlösung in die Schlammmzuleitung kann so gewählt werden, dass der Flockungsprozess beim Eintritt in das Entwässerungsbecken bereits eingesetzt hat oder erst beginnt.

Überraschenderweise hat es sich herausgestellt, dass die nach dem 35 erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Flocken sehr stabil sind und dadurch

7

eine Zerstörung von bereits gebildeten Flocken durch Reibungseffekte während der Schlammförderung vermieden wird. Aufgrund der hohen Stabilität der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugten Flocken kann der Zugabepunkt der Flockungsmittellösung in den Schlammstrom auch weit vor der Einmündung in das 5 Absetzbecken erfolgen. Aufgrund der rasch einsetzenden Schlammflockung ist es auch möglich, das Flockungsmittel erst bei der Einmündung in das Absetzbecken zuzudosieren. In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Dosierung des Flockungsmittels auf einer kurzen Mischstrecke vor der Einmündung, insbesondere unterhalb von 20m.

10

Die für das erfindungsgemäße Verfahren erforderliche Menge an anionischem Polymerisat hängt von der Konzentration und der Zusammensetzung der Schlämme ab und kann durch einfache Vorversuche ermittelt werden. Bezogen auf den im Schlamm enthaltenden Feststoffanteil werden üblicherweise 0,02 bis 2 15 Gew.%, vorzugsweise 0,05 bis 1 Gew.% und besonders bevorzugt 0,09 bis 0,5 Gew.% polymeres Flockungsmittel zugesetzt.

Die Lösung der Aufgabe durch das erfinderische Verfahren ist insofern überraschend, als es die Flockung und Sedimentation der negativ geladenen 20 Schlampteilchen durch die alleinige Verwendung anionischer Flockungsmittel ohne Zusatz weiterer Flockungshilfsmittel erlaubt. Insbesondere lassen sich auch Schlämme mit Feinanteilen vorteilhaft verarbeiten, da die sich ausbildende Flockenstruktur eine Blockierung der Drainage-Entwässerung nicht mehr behindert.

25

Die durch das erfinderische Verfahren erzielten Zeitvorteile sind beträchtlich. Ausgehend von einer Rohdichte des für die Behandlung vorgesehenen Schlammes von ca. 1,04 t/m<sup>3</sup> bis 1,15 t/m<sup>3</sup> kann im **konventionellen** Verfahren ohne 30 Flockungshilfsmittel mit groben Schlämmen nach etwa 2 – 7 Wochen und bei feinen Schlämmen nach ca. 4 Monaten das Überstandswasser abgelassen werden, der Schlamm hat dann eine Dichte von etwa 1,16 t/m<sup>3</sup> bei feinteiligen Schlämmen und 1,22 t/m<sup>3</sup> bei größeren Schlämmen erreicht. Feinteilige Schlämme im Sinne der vorliegenden Offenbarung sind Schlämme, deren Anteil an Partikeln von 0,06 mm und kleiner mindestens 50 Gew.% beträgt. Zu diesem Zeitpunkt setzt 35 dann die mechanische Umwälzung ein, um die natürliche Trocknung durch

Verdunstung zu befördern. Dieser Vorgang wird dann je nach Jahreszeit und Wetterlage nach einigen Monaten beendet, der Schlamm weist zu diesem Zeitpunkt eine Dichte von etwa  $1,47 \text{ t/m}^3$  auf und kann der Endverwertung zugeführt werden. Im erfinderischen Verfahren kann das Überstandswasser

5 bereits innerhalb der ersten 24 h abgelassen werden und es ergibt sich zusammen mit der verbesserten Drainage-Entwässerung ein deutlich trockenerer Schlamm. Der Schlamm weist bereits zu diesem Zeitpunkt eine Dichte von  $1,25$  bis  $1,35 \text{ t/m}^3$  auf und kann dann entweder direkt der Weiterverarbeitung zugeführt oder durch Verdunstungstrocknung, gegebenenfalls gekoppelt mit mechanischer Bearbeitung

10 noch stärker getrocknet werden. Üblicherweise werden nach der Verdunstungstrocknung Dichten von über  $1,45 \text{ t/m}^3$ , vorzugsweise von  $1,47 \text{ t/m}^3$  oder größer eingestellt. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden getrockneten Schlämme weisen Flügelscherfestigkeiten von über  $25 \text{ kN/m}^2$ , vorzugsweise von über  $30 \text{ kN/m}^2$  auf.

15

Die mechanische Bearbeitung des Schlammes führt zu einem regelmäßigen Aufbrechen der Schlammoberfläche, wodurch die Verdunstungstrocknung beschleunigt wird. Die Bearbeitung kann beispielsweise durch Bagger erfolgen, die den Schlamm regelmäßig umlagern oder aber durch Fräsen, die die Oberfläche

20 des Schlammes sehr intensiv bearbeiten. Erfindungsgemäß werden Fräsen bevorzugt eingesetzt.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird das im Entwässerungsfeld von der Oberfläche und durch Drainage abgetrennte Wasser über Ringleitungen wieder an

25 die Schlammübergabestelle zurückgeführt und erneut zur Verdünnung des angelieferten Schlammes verwendet.

Der nach Abtrennung von Überstands- und Drainagewasser teilentwässerte Schlamm zeigt überraschenderweise nur eine geringe Neigung neu

30 hinzukommendes Wasser wieder aufzunehmen. Aufgrund dieser Eigenschaft wird die witterungsbedingte Verlängerung der natürlichen Schlammertrocknung deutlich reduziert, da sich z.B. Regenwasser weitgehend nur noch im Oberflächenbereich des sedimentierten Schlammes ansammelt und den Schlamm nicht mehr erneut durchfeuchtet bzw. aufschlämmt.

9

- Nach Erreichung des gewünschten Trocknungsgrades werden die Schlämme auf Deponien gelagert oder zu einem umweltverträglichen Baumaterial verarbeitet, beispielsweise zu einem Dichtungsmaterial, zu Randdämmen oder zu Straßenbefestigungen. Produkte, hergestellt nach dem erfindungsgemäßen
- 5 Verfahren weisen vorteilhafte Materialeigenschaften auf.

Da die im wässrigen Schlamm vorhandenen Schadstoffe in die im erfindungsgemäßen Verfahren gebildeten Flocken eingeschlossen werden, kann der Zusatz von Schadstoffe bindenden Substanzen reduziert werden oder aber

- 10 völlig unterbleiben. Die Schlämme können somit nach ihrer Trocknung direkt deponiert oder aber zu Baumaterial weiterverarbeitet werden.

Durch die Verwendung anionischer Polyacrylamide erfolgt keine umweltschädliche Belastung des Schlammes, so dass eine problemlose Weiterverarbeitung möglich

- 15 ist.

Bei der Weiterverarbeitung von hochkontaminierten Schlämmen zu einem umweltverträglichen Baumaterial hat sich der Zusatz von mineralischen Füllstoffen, insbesondere von Tonen, Kalkhydrat und Zement oder deren Mischungen als

- 20 vorteilhaft erwiesen. Insbesondere werden jeweils 1 bis 15 Gew.% dieser Stoffe in den Schlamm homogen eingemischt.

### **Bestimmungsmethoden**

#### **25 Entwässerung nach der Siebtestmethode**

Mit dieser Methode werden polymere Flockungsmittel bezüglich ihrer Eignung zur Konditionierung und Entwässerung von Schlämmen geprüft.

In einem 700 ml Messbecher werden 500 ml Schlamm mit der zu prüfenden 0,25 %igen Flockungsmittellösung versetzt und mit einem 4-Fingerrührer bei 1000

- 30 U/min für eine bestimmte Zeit gerührt. Nach dieser Konditionierung wird die Schlammprobe auf einem Metallsieb (200 Mikrometer Maschenweite) filtriert (= entwässert). Gemessen wird die Entwässerungsdauer für eine Filtratmenge von 200 ml und das abgelaufene Filtrat in seiner Klarheit in einem Klärkeil optisch beurteilt.

10

Klarheit „0“ = keine Klärung

Klarheit „46“ = beste Klärung

### **Sedimentationsversuch**

5 In einem 600 ml Becherglas werden 500 ml Schlick und eine bestimmte Menge 0,25%ige Flockungsmittelösung mit einem 4-Fingerrührer bei 1000 U/Min. für 10 Sekunden gerührt. Man beurteilt in Abhängigkeit von der Sedimentationszeit (Min) das sich ausbildende Volumen (ml) an geklärtem Wasser über dem Sediment.

### **10 Flügelscherfestigkeit**

Die Messung der Scherfestigkeit des entwässerten Schlammes erfolgt mit einer Flügelsonde. Die Flügelsonde besteht aus einem Stab, an dessen unterem Ende 4 Flügel angeordnet sind. Die Abmessungen und die Arbeitsweise sind nach DIN 4096 genormt. Für die Versuchsdurchführung wird die Flügelsonde in den 15 Schlamm eingedrückt und langsam bis zum Bruch des Schlammes entlang einer zylindrischen Gleitfläche gedreht. Aus dem beim Bruch gemessenen Drehmoment M und des Durchmessers d der Flügelsonde wird die Flügelscherfestigkeit berechnet.

20 
$$FS = 6 \times M / 7 \times \pi \times d^3$$

### **25 Beispiele**

#### **Verwendete Polymere**

Die verwendeten anionischen Polymere weisen alle ein mittleres Molekulargewicht

Mw von über 15 Mio. auf, die kationischen Polymere haben ein Mw von über 6

30 Mio. Alle Polymere werden in Form ihrer 0,25 Gew.-%igen Lösungen eingesetzt.

Polymer A: Kationisches Polyacrylamid mit einem 25 Gew.-%-Anteil quaternisiertem Dimethylaminopropylacrylamid

Polymer B: Kationisches Polyacrylamid mit einem 10 Gew.-%- Anteil

35 quaternisiertem Dimethylaminopropylacrylamid

11

**Polymer C: Kationisches Polyacrylamid mit einem 6 Gew.-%-Anteil quaternisiertem Dimethylaminopropylacrylamid**

**Polymer D: Anionisches Polyacrylamid mit einem 1,5 Gew.-%-Anteil Acrylsäure-Na-**

5. **Salz**

**Polymer E: Anionisches Polyacrylamid mit einem 10 Gew.-%-Anteil Acrylsäure-Na-Salz**

**Polymer F: Anionisches Polyacrylamid mit einem 15 Gew.-%-Anteil Acrylsäure-Na-Salz**

10 **Polymer G: Anionisches Polyacrylamid mit einem 40 Gew.-%-Anteil Acrylsäure-Na-Salz**

### **Schlammprobe 1**

Hier wurde Hafenschlick aus Bremen mit einer Konzentration von 10,3 %

15 Trockensubstanz eingesetzt, was einer Dichte von 1,066 t/m<sup>3</sup> entsprach. Die durchschnittliche Teilchengröße betrug  $D_m = 0,0564$  mm, ermittelt über das Diagramm Körnungslinie, aus dessen halblogarithmischer Auftragung von log Teilchendurchmesser gegen Teilchenmasseanteil. Der Anteil von Partikeln unter 0,06 mm betrug 70 Gew.%. Die Partikelladung war negativ und wurde mit dem 20 PCD 03 pH-Gerät der Fa. Mütek, (aus Herrsching, DE) durch eine Polyelektrolyt titration bis zum isoelektrischen Punkt bestimmt. Der Meßwert lag bei – 230 mV. Der Glühverlust der Trockensubstanz betrug 13,2 %, ermittelt bei 600°C/2,5 h.

25 **Schlammprobe 2**

Hier wurde Hafenschlick aus Bremerhaven mit einer Konzentration von 9,5 % Trockensubstanz eingesetzt, was einer Dichte von 1,062 t/m<sup>3</sup> entsprach. Die durchschnittliche Teilchengröße betrug  $D_m = 0,0212$  mm, ermittelt über das Diagramm Körnungslinie, aus dessen halblogarithmischer Auftragung von log

30 Teilchendurchmesser gegen Teilchenmasseanteil. Der Anteil an Partikeln unter 0,06 mm betrug 100 Gew.%. Die Partikelladung war negativ und wurde mit dem PCD 03 pH-Gerät der Fa. Mütek, (aus Herrsching, DE) durch eine Polyelektrolyt titration bis zum isoelektrischen Punkt bestimmt. Der Messwert lag bei – 410 mV. Der Glühverlust der Trockensubstanz betrug 15,5 %, ermittelt bei 35 600°C/2,5 h.

**Beispiel 1**

500 ml Schlammprobe 2 wurde im Sedimentationsversuch mit 40 ml Polymerlösung versetzt und 10 sec geschert. Nach 1 Minute Sedimentationszeit ergaben sich folgende Volumina geklärten Wassers:

<u>Polymer</u>	<u>Volumen [ml] geklärtes Wasser</u>
B	5
C	20
10 D	210
E	240
F	260
G	25
ohne	0

15

Wiederholt man den Versuch bei erhöhter Scherung (30 sec geschert), so ergeben sich nach 1 und 2 Minuten Sedimentationszeit folgende Volumina geklärten Wassers:

20

<u>Polymer</u>	<u>Volumen [ml] geklärtes Wasser</u>	
	<u>nach 1Min</u>	<u>nach 2 Min</u>
25 B	5	10
E	260	270

**Beispiel 2**

500 ml Schlammprobe 2 wurde im Sedimentationsversuch mit 80 ml Polymerlösung versetzt und 10 sec geschert. Nach 1 Minute Sedimentationszeit ergaben sich folgende Volumina geklärten Wassers:

<u>Polymer</u>	<u>Volumen [ml] geklärtes Wasser</u>
A	180
35 D	270

13

E	260
F	220
G	10
ohne	0

5

**Beispiel 3**

In einem Entwässerungsversuch nach der Siebtestmethode wurden mit der Schlammprobe 1 bei Zusatz von Polymer in einer Konzentration von 100 g TS/m<sup>3</sup> Schlamm folgende Ergebnisse erreicht:

10

<u>Polymer</u>	<u>Klärkeil</u>	<u>Zeit [sec] für 200 ml Filtrat</u>
A	46	167
B	46	52
D	46	18
15 E	46	6
F	46	6
G	46	11

15

Erhöht man die Zugabe des Flockungsmittels auf 300 g TS/m<sup>3</sup> Schlamm, so ergibt  
20 sich

<u>Polymer</u>	<u>Klärkeil</u>	<u>Zeit [sec] für 200 ml Filtrat</u>
D	31	5
E	27	15
25 F	22	31
G	21	102

**Beispiel 4**

500 ml Schlammprobe 1 wurde im Sedimentationsversuch mit 40 ml  
30 Polymerlösung versetzt und 10 sec geschüttet. Nach 1 Minute Sedimentationszeit  
ergaben sich folgende Volumina geklärten Wassers:

<u>Polymer</u>	<u>Volumen [ml] geklärtes Wasser</u>
B	60
35 D	140

14

E	150
F	150
G	160
ohne	0

5

Bei erhöhter Scherung (30 sec Rührzeit) erweisen sich die erfindungsgemäß durchgeführten Flockungen als äußerst stabil:

Polymer      Volumen [ml] geklärtes Wasser

10	B	10
	E	160

#### Beispiel 5

500 ml Schlammprobe 1 wurde im Sedimentationsversuch mit 80 ml 15 Polymerlösung versetzt und 10 sec geschert. Nach 1 Minute Sedimentationszeit ergaben sich folgende Volumina geklärten Wassers:

20

Polymer      Volumen [ml] geklärtes Wasser

	B	100
	D	190
	E	190
25	F	180
	G	130
	ohne	0

#### Beispiel 6

30 In eine senkrecht aufgestellte Plexiglasröhre von 80 mm Durchmesser und 500 mm Länge, die an der Unterseite mit einem 200 µm Sieb abgedeckt ist, werden 500 ml Sand eingespült. 1000 ml feinteiliger Baggärschlamm aus Bremerhaven mit 15,3 % Feststoffgehalt und einer Dichte von 1,10 t/m<sup>3</sup> werden mit 160 ml einer 0,25%igen Lösung von

15  
Polymer E in Polderwasser vermischt und bei 1000 Upm für 10 sec mit einem 4-Fingerrührer konditioniert.

Von dieser Mischung werden 1000 ml in die Plexiglasröhre gefüllt und das  
5 Entwässerungsverhalten sowie die Schlammdichte bestimmt:

<b><u>Versuchsdauer [h]</u></b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>7</b>	<b>24</b>
<b>Filtrat [g]</b>	616	672	702	727	739
<b>10 Dichte [t/m<sup>3</sup>]</b>	1,20	1,23	1,25	1,26	1,27

15

20

25

30

35

**Patentansprüche**

- 1. Verfahren zur Entwässerung von Schlamm, bei welchem der Schlamm**
  - durch Zugabe von Wasser auf eine pumpfähige Konzentration eingestellt wird
- 5 **– durch eine Rohrleitung in ein Entwässerungsfeld gespült wird**
  - während der Förderung mit einer wässrigen Lösung eines polymeren Flockungsmittels versetzt wird
  - im Entwässerungsfeld sedimentiert und von Überstands- und oder Drainage-Wasser teilweise befreit und anschließend einer natürlichen
- 10 **Verdunstungstrocknung unterzogen wird**  
**dadurch gekennzeichnet, dass die Flockung mit einem wasserlöslichen, anionischen polymeren Flockungsmittel durchgeführt wird.**
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das anionische**
- 15 **polymere Flockungsmittel aus anionischen und nichtionischen Monomeren**  
aufgebaut ist und als anionische Monomere Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Vinylsulfonsäure, Acrylamidoalkansulfonsäuren, Vinylphosphonsäure und/oder deren Salze mit Alkalien, Ammoniak, (Alkyl)Aminen- oder Alkanolaminen, oder Gemische dieser
- 20 **Monomeren verwendet werden und dass als nichtionische Monomere Acrylamid, Methacrylamid, Acrylnitril, Hydroxyalkylester der Acryl- und Methacrylsäure, Vinylpyrrolidon oder Vinylacetamid oder Gemische dieser Monomeren verwendet werden.**
- 25 **3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als polymeres Flockungsmittel ein Polyacrylamid, aufgebaut aus polymerisierten Acrylamid- und Acrylsäureeinheiten verwendet wird.**
- 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere**
- 30 **Flockungsmittel 1 bis 40 Gew.% einpolymerisierte anionische Monomerbestandteile enthält.**
- 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Flockungsmittel ein mittleres Molekulargewicht Mw von größer  $1,0 \times 10^7$  aufweist.**

17

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei verschiedene anionische Flockungsmittel verwendet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Flockungsmittel bezogen auf den Feststoffgehalt des Schlammes in einer Menge von 0,02 Gew.% bis 2 Gew.% zugesetzt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das polymere Flockungsmittel in Form einer wässrigen Lösung in einer Konzentration von kleiner 10 2 Gew.% eingesetzt wird.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerlösung aus einem pulverförmigen Polymer zubereitet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der zu behandelnde Schlamm aus Flüssen, Häfen, vom Meeresboden oder aus dem Watt gewonnen wurde.
11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der zu entwässernde Schlamm mindestens 50 Gew.% Feinanteile von kleiner oder gleich 0,06 mm enthält.
12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der zu entwässernde Schlamm durch Wasserzusatz auf eine Dichte von 1,04 t/m<sup>3</sup> bis 25 1,15 t/m<sup>3</sup> eingestellt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Flockungsmittellösung in die Rohrleitung auf einer Strecke zwischen dem Auslass in das Entwässerungsfeld und 150 m davor eindosiert wird.
- 30 14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass eine Messeinrichtung in der Rohrleitung die Schlammkonzentration bestimmt, daraus die Flockungsmittelmenge berechnet und die Dosierung der Flockungsmittellösung einleitet.

18

15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der mit dem Flockungsmittel behandelte Schlamm nach der Entwässerung und vor der natürlichen Verdunstungstrocknung eine Dichte von 1,25 t/m<sup>3</sup> bis 1,35 t/m<sup>3</sup> aufweist.

5

16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass die natürliche Verdunstungstrocknung durch mechanisches Umschichten des Schlammes beschleunigt wird.

10 17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die mechanische Umschichtung mittels Fräsen erfolgt.

18. Verfahren nach Anspruch 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Verdunstungstrocknung des Schlammes bis zu einer Dichte von mindestens 1,45  
15 t/m<sup>3</sup> fortgesetzt wird.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass der Schlamm eine Flügelscherfestigkeit von größer 25 kN/m<sup>2</sup> aufweist.

20 20. Verfahren nach Anspruch 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der entwässerte und getrocknete Schlamm mit Tonen und oder Kalkhydrat und oder Zement in Mengen von jeweils 1 bis 15 Gew. % vermischt wird.

21. Entwässerter Schlamm gemäss einer der Ansprüche 1 bis 20.

25

22. Verwendung des entwässerten Schlammes nach Anspruch 1 bis 21 als Baumaterial.

30

35

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/005803

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C02F11/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C02F B09C C05F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 462 672 A (IJI MASAHIRO ET AL) 31 October 1995 (1995-10-31)	1-9, 11-14, 18,21
Y	column 4, line 6 - column 6, line 64; claims 1-11; figures 1,14,15; examples 1-3; tables 1-3	10, 15-17,22
X	EP 0 500 199 A (HEGEMANN DETLEF GMBH & CO) 26 August 1992 (1992-08-26) cited in the application	21,22
Y	column 5, line 31 - column 7, line 40; claims 1-23; figure 1	10, 15-17,22
A	GB 1 466 185 A (ANDCO INC) 2 March 1977 (1977-03-02) page 7, lines 17-105; claims 1-32	1-22
		-/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

19 August 2004

Date of mailing of the International search report

02/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glod, G

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/005803

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 221 956 B1 (CHEN HAUNN-LIN) 24 April 2001 (2001-04-24) claim 35 -----	1-22
A	DE 197 26 899 A (HIRDES GMBH HEINRICH) 15 January 1998 (1998-01-15) cited in the application claims 1-4; figure 1 -----	1-22
A	RAO S RAMACHANDRA: "FLOCCULATION AND DEWATERING OF ALBERTA OIL SANDS TAILINGS" INT J MINER PROCESS OCT 1980, vol. 7, no. 3, October 1980 (1980-10), pages 245-253, XP009035430 abstract -----	1-22

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005803

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5462672	A	31-10-1995	JP	3325049 B2	17-09-2002
			JP	6063600 A	08-03-1994
			US	5624550 A	29-04-1997
EP 0500199	A	26-08-1992	DE	4105707 A1	27-08-1992
			AT	136476 T	15-04-1996
			CS	9200501 A3	16-09-1992
			DE	59205925 D1	15-05-1996
			DK	500199 T3	19-08-1996
			EP	0500199 A2	26-08-1992
			ES	2086645 T3	01-07-1996
			FI	920723 A	21-08-1992
			NO	920663 A	21-08-1992
			RO	107926 B1	31-01-1994
			SK	279921 B6	07-05-1999
GB 1466185	A	02-03-1977	DE	2410394 A1	12-09-1974
			JP	50025476 A	18-03-1975
			ZA	7401737 A	28-01-1976
US 6221956	B1	24-04-2001	US	5985992 A	16-11-1999
			AU	743952 B2	07-02-2002
			AU	1299899 A	28-06-1999
			BR	9813432 A	10-10-2000
			CA	2313544 A1	17-06-1999
			CN	1281472 T	24-01-2001
			EP	1040141 A1	04-10-2000
			ID	24972 A	31-08-2000
			TW	466246 B	01-12-2001
			WO	9929745 A1	17-06-1999
			ZA	9811280 A	10-06-1999
DE 19726899	A	15-01-1998	DE	19726899 A1	15-01-1998

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/005803

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C02F11/14

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C02F B09C C05F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BIOSIS, COMPENDEX, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 462 672 A (IJI MASAHIRO ET AL) 31. Oktober 1995 (1995-10-31)	1-9, 11-14, 18,21
Y	Spalte 4, Zeile 6 - Spalte 6, Zeile 64; Ansprüche 1-11; Abbildungen 1,14,15; Beispiele 1-3; Tabellen 1-3	10, 15-17,22
X	EP 0 500 199 A (HEGEMANN DETLEF GMBH & CO) 26. August 1992 (1992-08-26) in der Anmeldung erwähnt	21,22
Y	Spalte 5, Zeile 31 - Spalte 7, Zeile 40; Ansprüche 1-23; Abbildung 1	10, 15-17,22
A	GB 1 466 185 A (ANDCO INC) 2. März 1977 (1977-03-02) Seite 7, Zeilen 17-105; Ansprüche 1-32	1-22
		-/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*'A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*'E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*'L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*'O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*'P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*'T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*'X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*'Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*'Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. August 2004

02/09/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glod, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/005803

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 221 956 B1 (CHEN HAUNN-LIN) 24. April 2001 (2001-04-24) Anspruch 35 -----	1-22
A	DE 197 26 899 A (HIRDES GMBH HEINRICH) 15. Januar 1998 (1998-01-15) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-4; Abbildung 1 -----	1-22
A	RAO S RAMACHANDRA: "FLOCCULATION AND DEWATERING OF ALBERTA OIL SANDS TAILINGS" INT J MINER PROCESS OCT 1980, Bd. 7, Nr. 3, Oktober 1980 (1980-10), Seiten 245-253, XP009035430 Zusammenfassung -----	1-22

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005803

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5462672	A	31-10-1995	JP	3325049 B2		17-09-2002
			JP	6063600 A		08-03-1994
			US	5624550 A		29-04-1997
EP 0500199	A	26-08-1992	DE	4105707 A1		27-08-1992
			AT	136476 T		15-04-1996
			CS	9200501 A3		16-09-1992
			DE	59205925 D1		15-05-1996
			DK	500199 T3		19-08-1996
			EP	0500199 A2		26-08-1992
			ES	2086645 T3		01-07-1996
			FI	920723 A		21-08-1992
			NO	920663 A		21-08-1992
			RO	107926 B1		31-01-1994
			SK	279921 B6		07-05-1999
GB 1466185	A	02-03-1977	DE	2410394 A1		12-09-1974
			JP	50025476 A		18-03-1975
			ZA	7401737 A		28-01-1976
US 6221956	B1	24-04-2001	US	5985992 A		16-11-1999
			AU	743952 B2		07-02-2002
			AU	1299899 A		28-06-1999
			BR	9813432 A		10-10-2000
			CA	2313544 A1		17-06-1999
			CN	1281472 T		24-01-2001
			EP	1040141 A1		04-10-2000
			ID	24972 A		31-08-2000
			TW	466246 B		01-12-2001
			WO	9929745 A1		17-06-1999
			ZA	9811280 A		10-06-1999
DE 19726899	A	15-01-1998	DE	19726899 A1		15-01-1998